

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-200032

(43) 公開日 平成6年(1994)7月19日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G 77/14	NUG	8319-4 J		
59/02	NGY	8416-4 J		
C 0 9 D 5/03	PNP	6904-4 J		
	PNR	6904-4 J		
183/06	PMU	8319-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数8(全 9 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平5-244613	(71) 出願人	590001418 ダウ・コーニング・コーポレーション DOW CORNING CORPORATION アメリカ合衆国ミシガン州ミッドランド (番地なし)
(22) 出願日	平成5年(1993)9月30日	(72) 発明者	ジェラルド ローレンス ウィタッキ アメリカ合衆国, ミシガン, ミッドラン ド, ホワイトホール 1315
(31) 優先権主張番号	9 5 3 3 6 8	(72) 発明者	ハロルド ルイス ピンセント アメリカ合衆国, ミシガン, ミッドラン ド, シーパート ストリート 6109
(32) 優先日	1992年9月30日	(74) 代理人	弁理士 宇井 正一 (外4名)
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

(54) 【発明の名称】 エポキシ官能性固体シリコーン樹脂の製造方法

(57) 【要約】

【目的】 単独であるいは有機樹脂と組み合わせて、粉末塗料を配合する用途に用いられる固体のエポキシ官能性シリコーン樹脂の製造方法を提供する。

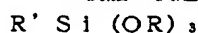
【構成】 有機チタネート触媒の存在下において、少なくとも1種のオルガノアルコキシシランとβ-(3, 4-エポキシシクロヘキシル)官能性トリアルコキシシランの混合物を加水分解及び縮合させる。

1

2

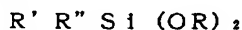
【特許請求の範囲】

【請求項1】 次に掲げる工程 (I) 及び (II) を含む、固体のエポキシ官能性シリコン樹脂の製造方法。 *



(i)

を有するオルガノシランと、式



(ii)

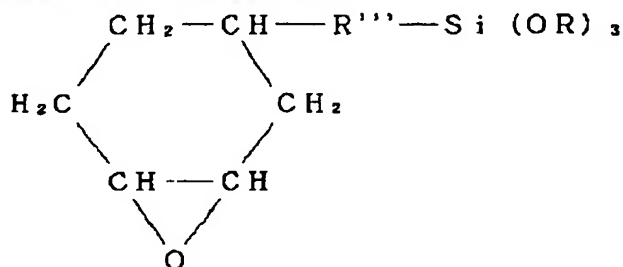
を有するオルガノシランと、そして (i) と (ii) との混合物より選ばれたオルガノシラン (これらの式中の R' 及び R'' はおのおの炭素原子数1~4のアルキル基とフェニル基から選ばれる有機基であり、 R は炭素原子※10

* (I) 有効量の有機チタネート触媒の存在下において、
(A) 式

※数1~3のアルキル基である) 50~99モル%、及び

(B) 式

【化1】



を有するエポキシ官能性シラン (この式の R''' は炭素原子数2~4の二価の炭化水素基であり、 R は炭素原子数1~3のアルキル基である) 1~50モル%、を含んだシラン混合物であって、この混合物が含有する式 $Me Si (OR)_3$

を有するオルガノシラン成分 (この式の Me はメチル基を表し、 R は先に定義されたとおりである) の量が50モル%未満であることを条件とし、そして更に、このシラン混合物中の上記オルガノシラン (ii) のモル含有量が該オルガノシラン (ii) の有機基 R' 又は R'' のうちの少なくとも一つがアルキル基である場合上記エポキシ官能性シラン (B) のモル含有量の $\leq 70\%$ であることを条件とするシラン混合物を、加水分解及び縮合させる工程

(II) 揮発性成分を取除いて、固体シリコン樹脂を得る工程

【請求項2】 前記エポキシ官能性シラン (B) の R''' がエチレン基である、請求項1記載の方法。

【請求項3】 前記オルガノシラン (A) とエポキシ官能性シラン (B) の両方の R がメチル基である、請求項2記載の方法。

【請求項4】 前記オルガノシラン (A) の R' 及び R'' がフェニル基とメチル基とからおのおの選ばれる、請求項3記載の方法。

【請求項5】 前記オルガノシラン (A) の前記エポキシ官能性シラン (B) に対するモル比が10:1から50:1までである、請求項4記載の方法。

【請求項6】 前記有機チタネート触媒がテトラ (n -ブチル) チタネートである、請求項5記載の方法。

【請求項7】 請求項1記載の方法により調製された固体のエポキシ官能性シリコン樹脂。

【請求項8】 有機樹脂とシリコン樹脂とを含んでなる粉末塗料組成物であって、請求項7記載の樹脂を当該シリコン樹脂として使用することを特徴とする粉末塗料組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、少なくとも1種のアルコキシシランと β - (3, 4-エポキシシクロヘキシル) 官能性トリアルコキシシランの混合物を有機チタネート触媒の存在下で加水分解及び縮合させて、固体のエポキシ官能性シリコン樹脂を調製するための方法に関する。結果として得られるシリコン樹脂は、単独であるいは有機樹脂と組み合わせて、粉末塗料を配合する用途に用いられる。

【0002】

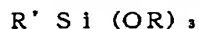
【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】 環境に対する意識を有し、厳しく規制をされている社会においては、種々の産業は放出物をますます減らそうとしている。塗料産業は、揮発性有機物含有量の少ない系を開発することによりこの難問に挑んでいる。物理的性質の優れた完全に溶剤なしの塗料は特に高く評価される。支持を得ている一つの無溶剤塗装法は粉末塗装法である。かいつまんで言えば、そのような方法は、細かい粉末の熱可塑性又は熱硬化性樹脂配合物を、その粉末の流動層に基材を入れるかあるいはそれを静電吹付けするといったような技術を使って基材に適用することを必要とする。基材に塗布後、それを加熱し、粉末を溶かして、付着する膜にする。熱硬化性樹脂の場合には、膜を基材上で硬化させてもよい。

【0003】 例えば米国特許第3170890号明細書に記載されたような、シリコンを混入した粉末塗料

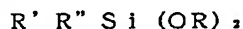
は、有機樹脂のみを主剤とする相当する配合物を上回る特有の利点を提供することができるが分かっている。とは言うものの、フェニル及びアルキル官能性シロキサン単位を基にする固体シリコン樹脂は、一般に柔軟性が不十分で有機樹脂との相溶性に限られるという点で制限を有する。そのようなシリコン樹脂は一般に、クロロシランを加水分解及び縮合させるか、アルコキシシランを酸触媒の存在下で加水分解及び縮合させて調製される。あるいはまた、シリコン樹脂は一定のアルコキシシランからチタネート触媒の助けをかりて合成することができ、ということが分かっている。例えば、米国特許第3258382号明細書は、オルトチタネート又はその部分縮合物を使って、フェニル置換された又は脂肪族炭化水素置換されたアルコキシシランを加水分解する方法を教示している。

【0004】有機チタネートを含有するオルガノシリコン組成物も米国特許第4546018号明細書から知られており、この米国特許明細書は、室温硬化性シリコンゴムの固体基材への付着を促進するプライマー組成物を開示している。これらのプライマーは、(A) エポキシ基とアルコキシ基の両方を含むシリコン変性エポキシ樹脂と、(B) 有機チタン酸エステルを含んでなる。

【0005】米国特許第4598134号明細書には、(I) (A) 少なくとも一つのエポキシ基と少なくとも一つのケイ素結合アルケニル基もしくはケイ素結合水素原子を有する有機ケイ素化合物、又は (B) ケイ素結合ヒドロキシル基及びケイ素結合アルケニル基もしくはケイ素結合水素原子を有する有機ケイ素化合物とエポキシ官能性アルコキシシランの混合物から選ばれた成分、(I) 水素又は不飽和脂肪族基を有するトリアルコキシシラン、そして (III) 有機チタネートエステル、を含んでな*



を有するオルガノシランと、式



を有するオルガノシランと、そして (i) と (ii) との混合物より選ばれたオルガノシラン (これらの式中の R' 及び R'' は炭素原子数1~4のアルキル基とフェニル基からおのの選られ、 R は炭素原子数1~3のアルキル基である) 50~99モル%、及び (B) 式

* 熱硬化性シリコンゴムのためのプライマー組成物が記載されている。

【0006】米国特許第4808483号明細書には、(A) アルコキシシランとエポキシ樹脂との反応生成物、(B) エポキシ官能性アルコキシシラン、そして (C) チタネートの混合物であるプライマー組成物が記載されている。これらのプライマーは、室温硬化性シリコンゴムの種々の基材に対する付着力を向上させると述べられている。

【0007】しかしながら、上に挙げた技術はいずれも、 β (3, 4-エポキシシクロヘキシル) エチルトリアルコキシシランと一定の他のアルコキシシランとの組み合わせから、これらのシランの加水分解と縮合を促進するため有機チタネート触媒を使用しながら、シリコン樹脂を調製することを示唆していない。

【0008】

【課題を解決するための手段及び作用効果】本発明の発明者らは、本発明の方法に従い、臨界的割合の上述のシランを加水分解及び縮合させ、そして揮発性成分を取除くと、固体のエポキシ官能性シリコン樹脂が得られる、ということを見いだした。本発明の固体シリコン樹脂は、単独でかあるいは種々の有機樹脂と組み合わせ、粉末塗料の用途で使用するのに適している。それらはまた、有機樹脂との相溶性が向上したものであり、そして当該技術分野で知られている通常のシリコン樹脂を基にしたものよりも柔軟なコーティングを提供する。

【0009】従って本発明は、次に掲げる工程 (I) 及び (II) を含む、固体のエポキシ官能性シリコン樹脂を製造する方法を提供する。

(I) 有効量の有機チタネート触媒の存在下において、(A) 式

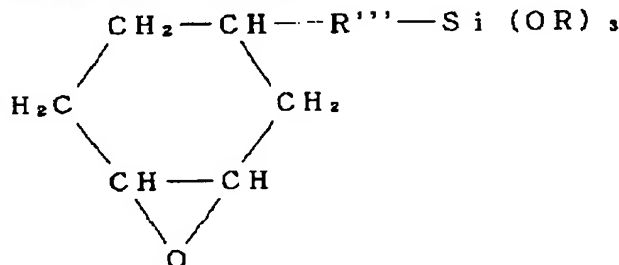
(i)

(ii)

※キル基である) 50~99モル%、及び (B) 式

【0010】

【化2】



【0011】を有するエポキシ官能性シラン (この式の R''' は炭素原子数2~4の二価の炭化水素基であり、

R は炭素原子数1~3のアルキル基である) 1~50モル%、を含んでなるシラン混合物であって、それが含有

する式

$\text{MeSi}(\text{OR})_3$

を有するオルガノシラン（この式のMeはメチル基を表し、Rは先に定義されたとおりである）の量が50モル%未満であり、そしてこの混合物中の上記オルガノシラン(ii)のモル含有量が該オルガノシラン(ii)の有機基のうちの少なくとも一つがアルキル基である場合上記エポキシ官能性シラン(B)のモル含有量の70%で*

$\text{R}'\text{Si}(\text{OR})_3$

を有するオルガノシランと、式

$\text{R}'\text{R}''\text{Si}(\text{OR})_2$

を有するオルガノシランと、そして(i)と(ii)との混合物より選ばれた少なくとも1種のオルガノシランであって、これらの式中のR'及びR''は炭素原子数1~4のアルキル基とフェニル基から独立に選ばれ、そしてRは独立に選ばれた炭素原子数1~3のアルキル基である。好ましくは、Rはメチル基であり、R'及びR''はフェニル基とメチル基から独立に選ばれる。

【0014】シラン(i)の具体的な例には、フェニルトリメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、n-プロピルトリメトキシシラン、イソプロピルトリメ*

10

*あるシラン混合物を、加水分解及び縮合させる工程。

(II)揮発性成分を取除いて、固体シリコーン樹脂を得る工程。

【0012】本発明は更に、上記の方法により得られる組成物にも、また種々の有機樹脂と組み合わせたこれらの樹脂にも関する。

【0013】本発明の方法に従って加水分解及び縮合されるシラン混合物の成分(A)は、式

(i)

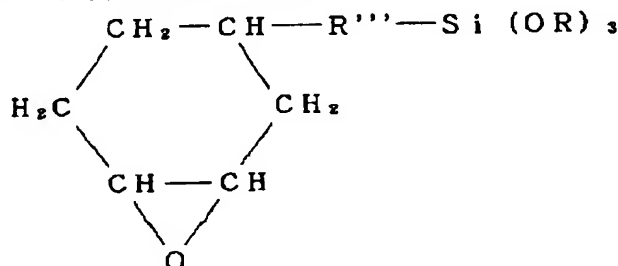
(ii)

※トキシシラン、n-ブチルトリメトキシシラン、及びイソブチルトリメトキシシランが含まれる。シラン(i)の具体的な例には、ジメチルジメトキシシラン、フェニルメチルジメトキシシラン、エチルメチルジメトキシシラン、フェニルプロピルジエトキシシラン、及びフェニルエチルジメトキシシランが含まれる。

【0015】本発明の方法で使用されるシラン混合物の成分(B)は、式

【0016】

【化3】



【0017】を有するエポキシ官能性シランであり、この式のR'''は炭素原子数2~4の二価の炭化水素基、Rは炭素原子数1~3のアルキル基である。Rはメチル基、R'''はアルキレン基であることが好ましい。非常に好ましい成分(B)はβ-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシランである。

【0018】本発明の目的のためには、シラン(A)と(B)との混合物は式 $\text{MeSi}(\text{OR})_3$ を有するオルガノシラン（この式のMeはメチル基であり、Rは先に定義されたとおりである）を約50モル%未満含有すべきである。更に、このシラン混合物中のオルガノシラン(ii)のモル含有量は、当該オルガノシラン(ii)の有機基のうちの少なくとも一つがアルキル基である場合エポキシ官能性シラン(B)のモル含有量の70%であるべきである。上述の二つの条件が満たされない場合には、シラン類は加水分解/縮合工程の間にゲルを形成しがちになるか、あるいは結果として得られた樹脂は室温で固体でなくて従って粉末塗装の用途に適さないかのいずれかになる、ということが分かっている。

40

【0019】シラン(A)及び(B)の加水分解と縮合を促進するために使われる有機チタネート触媒は、キレート化された有機チタネート、例えばチタンイソプロポキシビス(アセチルアセトネート)やビス(エチル-3-オキソブタノラート-O¹, O²)ビス(2-プロパノラート)チタンのようなもの、でよい。そのようなキレート類のいくつかは商業的に入手可能である(例えば、米国デラウェア州WilmingtonのDu Pont社から入手されるTYZOR(商標)シリーズ)。好ましくは、有機チタネート触媒は一般式

$\text{Ti}(\text{OR}''')_4$

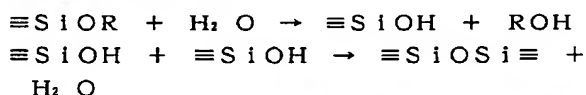
を有し、この式のR'''は独立に選ばれた、炭素原子数1~8のアルキル基である。適当な有機チタネートの具体的な例には、テトラブチルチタネート、テトライソプロピルチタネート、テトラメチルチタネート、エチルメチルジブチルチタネート、テトラオクチルチタネート、及びテトラエチルヘキシルチタネートが含まれる。本発明の目的のためには、成分(II)はテトラ(n-ブチル)チタネートであるのが好ましい。

50

【0020】好ましい態様では、本発明の方法は、初めにシラン(A)と(B)及び有機チタネート触媒の均質混合物を作って実施される。この混合物においては、オルガノシラン(A)のエポキシ官能性シラン(B)に対するモル比(モル百分率)の範囲は50:50から99:1までである。好ましくは、この比は10:1から50:1までである。この比が99:1より大きい場合、エポキシ官能性シラン(B)によって付与される柔軟性は得られない。逆に、この比が50:50未満である場合、シランは本発明の方法により加水分解及び縮合するとゲル化する傾向がある。

【0021】次いで、上記の混合物を、好ましくは50~60℃まで、加熱し、そしてこれに水を、好ましくはゆっくりとした制御したやり方で(例えば一滴ずつ)、加える。シラン(A)及び(B)に存在する全部のアルコキシ基(すなわち-OR)の1モルごとに、少なくとも0.5モルの水を使用する。この水の量は、シランを実質的に完全に加水分解するための最小限の必要量である。シラン中に存在する-OR基1モルに対し約0.5モルよりかなり多くの水を使用すると、過剰の水は後の操作で取除かなくてはならないので、プロセス効率の面で不利である。

【0022】全部の水を加えた後、反応物を、好ましくは0.5~2時間、加熱して還流させる。次に、シランの加水分解の結果生じた副生物のアルコール(ROH)と残留している水(すなわちその系中の揮発性成分の本質的に全て)を、通常の方法、例として特に挙げれば、蒸留、薄膜ストリッパ、回転蒸発器、真空炉、といったようなもので除去して、本発明の固体シリコーン樹脂が得られる。特定のいずれの理論あるいはメカニズムにもとらわれたいくはないが、シランのアルコキシ基の大部分が水で加水分解され、その結果得られた、ケイ素に結合するヒドロキシル基が共縮合するものと信じられ、また両方の反応とも有機チタネート触媒により促進されて、次の一般化された式に従って本発明の重合樹脂を生成するものと思われる。



これに関して、使用するべき上記の有機チタネート触媒の有効量は、シランのアルコキシ基の加水分解を促進し、且つその結果得られた加水分解物の中間体の縮合を促進して、本質的に全ての揮発性成分の除去により固体樹脂を生成するのに十分な量であるべきである。ここで使用する「固体」という用語は、室温(すなわち25℃)より高い軟化点(すなわちガラス転移温度又は融点)を有する物質を指称するものである。とは言うものの、有機チタネート触媒がオルガノシラン(A)とエポキシ官能性シラン(B)とを合わせたもののモル含有量を基準にして0.01%より少ない量で存在している場合には、

シラン/有機チタネート混合物が早過ぎるうちにゲル化する傾向がある、ということが分かっている。同じように、混合物がシラン(A)と(B)の全部を基準にして5.0モル%より多くの有機チタネートを含有している場合には、この組み合わせは加水分解/縮合工程中にゲル化しがちである。従って、前述のモル百分率は一般に、実用的な触媒添加量のそれぞれ下限及び上限に相当する。より好ましくは、有機チタネートはシラン(A)及び(B)の全モル数を基準にして約0.05~0.5モル%の量で使用される。

【0023】これとは別の手順において、不活性の有機溶剤を、シラン混合物と一緒に、あるいは上述の還流工程の後に、反応混合物に加えてもよい。「不活性」というのは、溶剤がこの発明の方法で使用される成分のいずれとも反応しないことを意味する。例えば、シラン(A)と(B)の総重量を基準にして最高50%までの有機溶剤、例としてトルエン、キシレン、メチルエチルケトン、グリコールエーテルPMアセテート、及びメチルイソブチルケトンといったようなものを使用することができる。トルエンのような溶剤を使用すると、これとの共沸混合物が形成されるので、残留する水の除去が促進される。もちろんながら、有機溶剤は、固体シリコーン樹脂を得るため先に説明したように最終のストリッピング操作で取除かれる。

【0024】本発明の固体シリコーン樹脂は、種々の通常の塗料やコーティングを適用する際の結合剤として使用してもよく、そしてそのような配合物は、当該技術分野において知られている方法に従って適当な溶剤又は水エマルションの形態で出荷することができる。

【0025】本発明の方法に従って製造されたシリコーン樹脂は、その固体の特性のために、粉末塗料組成物を調製するのに特に適している。更に、本発明のシリコーン樹脂は種々の有機樹脂と、例えばポリウレタン、脂環式エポキシ樹脂、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂といったような樹脂と、また限られた範囲まではグリシジルエポキシ樹脂と、相溶性であるから、それらと混ぜ合わせてもよい。これらの樹脂混合物は、粉末塗装用途に適した組成物を提供するために、種々の充填剤、増量剤、顔料、流動剤、硬化剤及び触媒と組み合わせることができる。これらの配合物は、通常の粉末塗装方法、例えば

【0026】

【実施例】次に掲げる例は、本発明の方法と組成物を更に説明するために提供するものである。相反する指示がない限り、測定値は全て25℃で得られたものである。

【0027】例1(a)

冷却器、添加漏斗、温度計、スターラー及び窒素ガス昇圧管を備えた三つ口フラスコに、30モル%(30.3

g) のβ-(3, 4-エポキシシクロヘキシル) エチルトリメトキシシラン (ETMS)、70モル% (56.8 g) のフェニルトリメトキシシラン (PTMS)、及びこれらの二つのシランの総重量を基準にして0.57重量% (0.5 g) のテトラ (n-ブチル) チタネート (TBT) 触媒の混合物を入れた。これは、使用したシラン類のモル含有量を基準にして0.36%のTBT含有量に相当するものであった。上記の成分を窒素ブランケット下に50℃に加熱してから、添加漏斗から水を一滴ずつ、すなわちこれらの二つのシランのメトキシ基各1モルごとに0.575モルの水を加えた。この水を加える際に、反応混合物は発熱して74℃の温度になり、結果として透き通った溶液が得られた。内容物を1時間還流させ、続いて24℃まで冷却した。

【0028】上記の溶液 (すなわち副生物のメタノール溶液) のうちの190 g分を真空炉で乾燥させ (50℃/1.0 mmHg (1.3 kPa) /30分)、そして透き通った、脆い、乾燥した樹脂を得た。この樹脂はトルエンとアセトンの両方に可溶性であった。この固体樹脂はおおよそ45℃の軟化点 (Fisher-Johns融点測定装置) を示した。

【0029】例1 (b)

例1 (a) で作った溶液に、100 gのトルエンと0.7 gのオクタン酸亜鉛を加え、そして最高83℃までの温度で90分間、メタノール副生物を除去しながら、加熱増粘/水共沸工程を実施した。溶液の粘度はこの工程の間に約2.5倍まで上昇した。この溶液の試料を乾燥させた。得られた樹脂は、おおよそ65℃の軟化点を有していて、アセトンに可溶性であるがトルエンには不溶性であった。

【0030】例1 (c)

例1 (b) のトルエン溶液を、水の共沸がやむまで更に増粘させた。この溶液を乾燥後、結果として得られた樹脂は軟化点が65℃よりも高く、アセトンとトルエンの両方に不溶性であった。

【0031】例2

加水分解で使用した水の量を二つのシランのメトキシ基各1モルごとに0.625モルに増加させて、例1 (a) の手順に従って実験を行った。還流工程後、フラスコ内容物を大気圧で90℃までストリッピングし、そして更に1.0 mmHg (1.3 kPa) で110℃までストリッピングした。この時点において、50 gのトルエン (生成した樹脂の総重量を基準にして10%) を加え、フラスコの内容物を加熱して、残留している水を共沸させて除去した。次いで、フラスコ内容物をアルミニウムトレーに注ぎ入れ、真空炉でもって50℃/5 mmHg (0.7 kPa) で30分間再度乾燥させた。得られた乾燥樹脂はアセトンに可溶性であるがトルエンには不溶性で、おおよそ65℃の軟化点を示した。

【0032】例3

シラン成分をそれぞれ30:50:20のモル比のETMS、PTMS及びフェニルメチルジメトキシシラン (PMDMS) として、例2の手順に従って実験を行った。触媒TBTの量は、三つのシランの総重量を基準にしてやはり0.5%とした。この触媒量は、使用したシランのモル含有量を基準にして0.36%に相当するものであった。乾燥後、軟化点がおよそ65℃であって、アセトンに可溶性でトルエンに不溶性である白色の粉末が得られた。

【0033】得られた上記の固体樹脂の30%メチルエチルケトン (MEK) 溶液をアルミニウムパネルに流し塗りし、硬化させた (30分/204℃)。得られた塗膜は透き通っていた。この膜を次に述べる物理的試験にかけた。

【0034】・鉛筆硬度 — アメリカ材料試験協会 (ASTM) D3363による。これは、硬化した膜表面を切り進まない一番硬い鉛筆の硬度を指すものである。

【0035】・マンドレル曲げ試験 (柔軟性) — ASTM D1737による。金属パネル上に塗膜を形成し、この複合体を所定の半径のマンドレルの周りで曲げる (180度)。塗膜が割れ又は他の損傷に至らない一番小さいマンドレルの半径を、塗膜の柔軟性を指示するものとする。

【0036】・T-ベンド試験 — ASTM D4145による。金属パネル上に塗膜を形成し、この複合体をそれ自体に対して180度の角度で曲げて“0 T”ベンドを形成する。割れが認められたなら、割れが起こらなくなるまで必要に応じてパネルをそれ自体に対して再び折り返す。

【0037】・耐溶剤性 — 1ポンド (0.454 kg) の丸頭ハンマーの丸い端部を8層の綿ガーゼで包み、ガーゼをメチルエチルケトン (MEK) のような特定の溶剤に浸す。次に、この重量をかけたガーゼを塗装表面を横切って前後に (すなわち二重にこする) 200回、あるいは損傷が生じるまで (塗装の目に見える傷跡又はその貫通により示される)、引きずる。

【0038】上記の試験による結果は次のとおりであった。

鉛筆硬度 = H

T-ベンド柔軟性 = 0 Tベンド

耐溶剤性 ≥ MEKでのこすり200回

【0039】例4

シランのETMS、PTMS及びPMDMSをそれぞれ30:45:20のモル比で使用し、そしてTBT触媒含有量をこれら三つのシランの総モル数を基準にして5%として、例3の手順を繰返した。加水分解の間にいくらかの沈殿が認められたが、しかしこの物質は還流工程の間に溶解して、反応混合物にわずかな曇りが残った。

この生成物を冷却し、ろ過して、透き通った濃い黄色の

溶液が得られた。上記の溶液をアルミニウムパネルに塗布し、204℃で30分間硬化させた。その結果得られた膜は硬質で脆かった。

【0040】例5

シランのETMS及びPTMSを10:90のモル比で使用して、例2の手順を繰返した。TBT触媒の含有量は、これら二つのシランの総重量を基準にして0.2%（すなわちこれらのシランのモル含有量を基準にして0.14%のTBT含有量）であった。

【0041】真空炉で乾燥後、得られた白色の樹脂粉末はキシレンに可溶性であった。この樹脂の20重量%キシレン溶液をアルミニウムパネルに塗布し、硬化させた（30分/204℃）。硬化した膜は硬質で光沢があるけれども、指の爪で傷をつけることができなかった。この膜はまた、パネルを曲げるとひびが生じた。

【0042】例6

シランのETMS、PTMS及びPMDMSをそれぞれ15:75:10のモル比で使用し、TBT触媒の含有量をこれら三つのシランの総重量を基準にして0.2%として、例3の手順を繰返した。これは、使用したシランのモル含有量を基準として0.14%のTBT含有量に相当するものであった。

【0043】上記の溶液をストリッピングすると、キシレンにわずかに可溶性であってMEKにたやすく溶解する乾燥粉末が得られた。アルミニウム上で硬化させた膜は透き通っていて、丈夫で、柔軟であった。鉛筆硬度は>Hであり、T-ベンドは0Tであった。

【0044】例7

共沸工程と真空ストリッピング工程をなくして（すなわちトルエンを加えないで）、例6による手順を繰返した。大気中でのストリッピングと冷却後に、生成物は透き通った粘性の液であった。フラスコを80℃に再加熱し、そして樹脂をアルミニウムトレーに注ぎ入れて、真空炉でもって5mmHg（0.7 kPa）で120℃の温度まで30分間ストリッピングを行った。最終の樹脂は乾燥粉末であって、キシレンに部分的に可溶性であり、メチルイソブチルケトン（MIBK）に容易に溶解した。エポキシ当量重量の滴定から、最初のエポキシ官能性の20%だけが残っていることが示された。

【0045】50/50（重量%）のMIBK/キシレン混合物に例7の樹脂を33重量%溶解させた溶液を調製した。この溶液を鋼のパネルに流し塗りし、風乾し、そして硬化させた（30分/204℃）。次に示す膜特性が観測された。

硬度 = 3H

T-ベンド = 0Tベンド

耐溶剤性 = MEKでの二重のこすりの回数100+

【0046】例8

例7の手順を使用し、モル比がそれぞれ5:50:2:8:35である、ETMS、PTMS、PMDMS、ジ

フェニルジメトキシシラン（DPDMS）及びメチルトリメトキシシラン（MTMS）からなるシラン混合物を使って、本発明による固体樹脂を調製した。このシラン混合物を、これら五つのシランに存在するメトキシ基の総モル数に対して0.625モルの水を使用し、また0.2重量%のTBT触媒含有量（すなわち0.14%のTBTモル含有量）を用いて、加水分解した。乾燥させた生成物は固体の樹脂であった。この樹脂を、先に説明したようにパネルに塗布して硬化させた。得られた膜は、次に掲げる優れた物理的性質を示した。

鉛筆硬度 = 2H

T-曲げ = 1T

耐溶剤性 = MEKでの二重のこすりの回数200+

【0047】例9（比較例）

TBT触媒を、使用したシランの総重量を基準として0.12%の量の濃塩酸と取り替えたことを除いて、例1（a）の手順に従って実験を行った。大気中でのストリッピングを行う間に樹脂はゲル化した。この実験から、HC1はβ（3,4-エポキシシクロヘキシル）官能性アルコキシシランの加水分解及び縮合のために適当な触媒ではないことが示された。

【0048】例10（比較例）

ETMSをγ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン（GPTMS）と取り替えて、例3の手順を繰返した。すなわち、シラン混合物はモル比がそれぞれ50:20:30のPTMS、PMDMS及びGPTMSからなるものであった。真空ストリッピングを行う間に、温度は120℃に達し、そして樹脂生成物はゲル化した。上記の実験を繰返したが、ストリッピング温度は110℃に保持した。結果として得られた物質は、3週間貯蔵するとゲル化する粘性の液であった。

【0049】例11（比較例）

例2の手順を使用し、70:30のモル比のPTMSとGPTMSを、これら二つのシランに存在している全部のメトキシ基各1モルごとに0.625モルの水を使って加水分解及び縮合させた。TBT触媒はこれらのシランの重量を基準にして0.3%の量で使用した（すなわち0.21モル%）。得られた樹脂は粘性の液であった。

【0050】比較例の例10と11で得られた結果は、本発明の方法に従って固体シリコーン樹脂を製造する目的にとってβ（3,4-エポキシシクロヘキシル）官能性を有するシランとγ-グリシドキシ官能性を有するものとが一般に同等物でないことを説明している。

【0051】例12（比較例）

モル比30:70のETMSとMTMSからなるシラン混合物を使用し、またこれらのシランの重量を基準にしてやはり0.3%のTBT触媒を使用し、例11（比較例）の手順に従って実験を行った。この反応混合物は還流工程の間にゲル化した。

13

【0052】例13（比較例）

モル比30:20:50のETMS、PMDMS及びMTMSからなるシラン混合物を使用して、例12（比較例）の手順に従った。フラスコ内内容物は大気中でのストリップングの間にゲル化した。

【0053】比較例の例12と13は、トリメチルアルコキシシランの量をシラン混合物の50モル%未満に維持することの必要なことを説明している。

【0054】例14（比較例）

モル比30:70のETMSとPMDMSからなるシラン混合物を使用して、例13（比較例）による手順を繰返した。この反応の結果、7箇月間流体のままであった粘性の液が得られた。

【0055】例15（比較例）

モル比10:60:30のETMS、PTMS及びPMDMSからなるシラン混合物と、これら二つのシランの重量を基準にして0.05%（すなわち存在するシランの全モル数を基準にして0.035%）のTBT触媒を使用して、例14（比較例）による手順を繰返した。反応後、得られた樹脂を真空炉内に一晩入れた（50℃/*20

樹脂

二酸化チタン顔料（Ti-Pure（商標）R-960）

Resiflow（商標）P67

ベンゾイン

ここで、Ti-Pure（商標）R-960は米国デラウェア州WilmingtonのDu Pont社により市販されている粒度0.35μmのTiO₂充填剤である。Resiflow（商標）は流動添加剤として説明されていて、ドイツ国のWorlee Chemie社により製造されている。ベンゾインはフランス国Rhone-Poulenc社から得られるベンゾイルフェニルカルビノールである。樹脂、詳しいことを上で説明した顔料及び他の成分を、70℃で二本ロール機により混合し、そして室温まで冷却した。得られた混合物を、その上へ液体窒素を注いで更に冷却し、次いでWaring（商標）ブレンダーを使って粉砕して細かい粉末にした。得られた粉末を篩にかけて、粒度約10μm以下の白色粉末組成物を作った。

【0059】比較のために、モル比45:5:40:10のMeSiO_{3/2}単位、PhMeSiO_{2/2}単位、P

14

*10mmHg（1.3kPa）。軟化点が室温未満であって、キシレンに可溶性である、不粘着性のほとんど固体の物質であることが観測された。

【0056】比較例の例14と15は、ジオルガノシランの含有量をβ（3,4-エポキシシクロヘキシル）官能性成分のモル含有量を基準にして70%より少ないか又はこれに等しい量に維持することが必要なことを説明している。

【0057】例16（比較例）

モル比が20:40:20:20のETMS、PTMS、PMDMS及びTBT触媒からなる反応混合物を使用して、例3による手順を繰返した。最初の溶液は暗黄色であって、水を加えると固形物が生じた。水の添加を完了すると温度は56℃に達した。2分後に、発熱と還流が起こった。75分後、固形物は溶解することができず、反応を停止した。

【0058】例17

例7で得られた固体樹脂から、次に示す配合（重量部）に従って白色の粉末塗料組成物を作った。

70重量部

30重量部

1.0重量部

0.4重量部

hSiO_{3/2}単位及びPh₂SiO_{2/2}単位から本質的になり、そしてヒドロキシル含有量が約5重量%である、通常のヒドロキシル官能性の固体オルガノシロキサン樹脂コポリマーから、同様の白色粉末コーティング組成物を配合した。ここで、Phはフェニル基を表している。

【0060】上記の二つの白色粉末コーティング組成物を、通常の静電粉末塗装技術を使用して、アルミニウム被覆した鋼、アルミニウム及びステンレス鋼のパネルへ適用した。適用後、粉末コーティングを204℃で15分間硬化させた。次にパネルを硬度、柔軟性及び耐溶剤性について試験して、次に掲げる表1に示した結果が得られた。

【0061】

表 1

比較用

シリコーン樹脂

例7の樹脂

鉛筆硬度

アルミ被覆鋼

<5B

B

アルミニウム

B

H

ステンレス鋼

2B

3H

耐溶剤性

MEK二重のこすりつけ

9

>200

柔軟性

マンドレル柔軟性（mm）

25

6

【0062】例18

有機チタネート触媒添加量の実用的な下限を、シラン混合物がおよそ30:49:21のモル比のETMS、PTMS及びPMDMSからなる系でもって調べた。このシラン混合物の個々のバイアルにいろいろな量のTBT触媒を加え、そしてこれらを、シラン組成物中に存在するメトキシ基各1モルにつき0.625モルの水を使って加水分解した。TBTの量は、存在しているシランのモル数を基準にして0%（対照の配合物）から約0.5%までの範囲に及んだ。バイアルを勢よく振盪し、50℃のオーブンに入れ、そして定期的に観測を行った。

【0063】少なくとも0.01モル%のTBTを含有している試料は6週間にわたり安定であるが、それに対して0.005モル%以下の含有量の試料は1週間後にゼラチン状の下層を形成する、ということが分かった。

【0064】例19

例18の実験を、異なる有機チタネート触媒のTYZOR（商標）DCを使用して繰返した。Du Pont社（米国デラウェア州Wilmington）により供給されるこの物質は、キレートビス（エチルー3-オキソブタノラート- O^1 , O^3 ）-ビス（2-プロパノラート）チタンと説明されている。

【0065】この一連の実験においては、少なくとも0.005モル%のTYZOR（商標）DCを含有している試料は6週間にわたり安定であったが、それに対してこの触媒を0.001モル%含有している試料は1週間後にゼラチン状の下層を形成した。

【0066】従って、本発明の方法の目的のためには、

一般に少なくとも0.01モル%（シランの全モル数を基準とする）の有機チタネート触媒を含むべきであるという結論が下された。

【0067】例20

例7の一般的手順に従ったが、ここでは48.0gのETMSと38.6gのPTMSを、13.2gの水と0.2gのTBT触媒を使って加水分解/縮合させた。これは、ETMS:PTMSのモル比50:50、使用したシランのモル数を基準としたTBT触媒含有量0.15%、そして二つのシランに存在するメトキシ基各1モルについての水の含有量0.625モルに相当するものであった。還流工程後に、フラスコ内容物を110℃/10mmHg（1.3kPa）でストリップングして、この温度において粘性の液を得た。試料を抽出し、冷却して、乾燥した脆い粉末を製造した。再び真空にし、フラスコ内容物を加熱した。115℃の温度で、樹脂はゲル化した。

【0068】例21（比較例）

例20の手順に従ったが、ここではETMSのみを使用した。87.8gのETMSを、12gの水と0.2gのTBT触媒を使って加水分解/縮合させた。これは、使用したシランのモル数を基準としたTBT触媒含有量0.16%、そしてシランに存在するメトキシ基各1モルについての水の含有量0.625モルに相当するものであった。この反応による発熱は、シランの混合物を使用した場合よりも多く、またこの反応の間にフラスコ内容物の粘度は目に見えて増大した。得られた樹脂は水を加えて5分以内にゲル化した。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁵

C09D 201/00

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所